

12 May 2005



SciFinder

Page: 2

Bibliographic Information

Preparation of 4,6-dichloropyrimidine from 4,6-dihydroxypyrimidine. Cramm, Guenther; Kaess, Volker; Steffan, Guido. (Bayer A.-G., Germany). Ger. Offen. (1998), 4 pp. CODEN: GWXXBX DE 19642533 A1 19980416 Patent written in German. Application: DE 96-19642533 19961015. CAN 128:282846 AN 1998:246678 CAPLUS (Copyright 2005 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 19642533	A1	19980416	DE 1996-19642533	19961015

Priority Application

DE 1996-19642533	19961015
------------------	----------

Abstract

4,6-Dichloropyrimidine (I) was prepd. by treatment of 4,6-dihydroxypyrimidine with POCl₃ to give a mixt. which was treated with Cl in the presence of PCI₃ followed by distn. The process gave 93% I of >99.5% purity.



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 42 533 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 07 D 239/30
// C07D 239/54, C07B
39/00

⑳ Aktenzeichen: 196 42 533.6
㉑ Anmeldetag: 15. 10. 96
㉒ Offenlegungstag: 16. 4. 98

DE 196 42 533 A 1

㉓ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉔ Erfinder:
Cramm, Günther, Dipl.-Chem. Dr., 51375
Leverkusen, DE; Käss, Volker, Dipl.-Chem. Dr.,
51375 Leverkusen, DE; Steffan, Guido, Dipl.-Chem.
Dr., 51519 Odenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von 4,6-Dichlorpyrimidin
- ⑤⑤ 4,6-Dichlorpyrimidin läßt sich mit konstant hohen Reinheiten herstellen, wenn man bei der Chlorierung von 4,6-Dihydroxypyrimidin mit Phosphoroxychlorid ohne Zusatz einer Base, anschließender Umsetzung des dabei entstandenen Reaktionsgemisches (A) mit Chlor in Gegenwart von Phosphortrichlorid in der Weise, daß stets ein Überschuß an Phosphortrichlorid vorliegt und destillative Aufarbeitung des dabei entstehenden Reaktionsgemisches (B), so vergeht, daß man die Umsetzung des Reaktionsgemisches (A) mit soviel Chlor durchführt, daß höchstens 99,9% Gew.-% der im Reaktionsgemisch (A) vorhandenen Chlorphosphorsäuren umgesetzt werden und bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (B) vor der Isolierung von 4,6-Dichlorpyrimidin restliche Chlorphosphorsäuren entfernt werden.

DE 196 42 533 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 4,6-Dichlorpyrimidin aus 4,6-Dihydroxypyrimidin.

4,6-Dichlorpyrimidin ist ein Zwischenprodukt z. B. zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln und Farbstoffen.

Bei bekannten Verfahren zur Herstellung von 4,6-Dichlorpyrimidin wird 4,6-Dihydroxypyrimidin mit Phosphoroxchlorid und einer Base wie Dimethylanilin oder Pyridin versetzt (s. J. Chem. Soc. 1943, 574; J. Chem. Soc. 1951, 2214; Bull. Soc. Chim. France 1959, 741 und Khim.-Pharm. Zhurnal 8 (12), 28 (1974) – engl. Übersetzung S. 741).

Zur Aufarbeitung wird dabei zunächst überschüssiges Phosphoroxchlorid abgezogen und dann der Rückstand entweder auf Eis ausgetragen oder das Produkt durch Extraktion und Kristallisation gewonnen oder einer Sublimation unterworfen, bei der das Produkt als Sublimat erhalten wird. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die Basen in großen Mengen eingesetzt werden, sie aber nur mit erheblichem Aufwand zurückgewonnen und wiederverwendet werden können. Schließlich ist eine wäßrige Aufarbeitung sehr aufwendig wegen der Entsorgung der gebildeten Abwässer und der Handhabung von Extraktionsmitteln. Eine Aufarbeitung durch Sublimation ist in technischem Maßstab ebenfalls sehr aufwendig, z. B. im Hinblick auf die einzusetzenden Apparate und die arbeitshygienischen Erfordernisse, um das Produkt aus dem Sublimator zu entfernen.

Gemäß einem eigenen älteren Vorschlag (DE-Patentanmeldung 195 31 299.6) kann man auf günstige Weise 4,6-Dichlorpyrimidin durch Umsetzung von 4,6-Dihydroxypyrimidin mit überschüssigem Phosphoroxchlorid herstellen, auch ohne daß man eine Base zufügt, indem man nach der Umsetzung pro Äquivalent ausgetauschte Hydroxygruppen in Gegenwart von Phosphortrichlorid 0,7 bis 1,3 Mole Chlor so hinzufügt, daß stets ein Überschuß an Phosphortrichlorid gegenüber Chlor vorliegt und abschließend Phosphortrichlorid und Phosphoroxchlorid abtrennt.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß in dem bei diesem Verfahren hergestellten 4,6-Dichlorpyrimidin Nebenkomponenten in Spuren enthalten sind, die bei der weiteren Verwendung von 4,6-Dichlorpyrimidin stören können.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von 4,6-Dichlorpyrimidin durch Chlorierung von 4,6-Dihydroxypyrimidin mit Phosphoroxchlorid ohne Zusatz einer Base, anschließender Umsetzung des dabei entstehenden Reaktionsgemisches (A) mit Chlor in Gegenwart von Phosphortrichlorid in der Weise, daß stets ein Überschuß an Phosphortrichlorid vorliegt, und destillative Aufarbeitung des dabei entstehenden Reaktionsgemisches (B) gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung des Reaktionsgemisches (A) mit soviel Chlor durchführt, daß höchstens 99,9 Gew.-% der im Reaktionsgemisch (A) vorhandenen Chlorphosphorsäuren umgesetzt werden und bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (B) vor der Isolierung von 4,6-Dichlorpyrimidin restliche Chlorphosphorsäuren entfernt.

In das erfindungsgemäße Verfahren kann man im Prinzip beliebige 4,6-Dihydroxypyrimidine einsetzen. Es ist jedoch bevorzugt 4,6-Dihydroxypyrimidin einzusetzen, das eine mittlere Korngröße von weniger als 100 µm, vorzugsweise im Bereich 30 bis 90 µm, aufweist. Auf diese Weise kann man konstant hohe Ausbeuten sicherstellen.

Pro Mol eingesetztes 4,6-Dihydroxypyrimidin kann man z. B. 2,5 bis 12 Mol Phosphoroxchlorid einsetzen. Vorzugsweise beträgt diese Menge 3,5 bis 5 Mol.

Für die Umsetzung von 4,6-Dihydroxypyrimidin mit Phosphoroxchlorid sind beispielsweise Temperaturen im

Bereich 60 bis 120°C geeignet. Bevorzugt sind Temperaturen von 80 bis 110°C.

Vorzugsweise nachdem sich das eingesetzte 4,6-Dihydroxypyrimidin im Phosphoroxchlorid gelöst hat, setzt man dem Reaktionsgemisch Phosphortrichlorid und Chlor so zu, daß stets ein Überschuß von Phosphortrichlorid gegenüber Chlor im Reaktionsgemisch vorliegt. Der Überschuß kann so bemessen werden, daß im Reaktionsgemisch z. B. stets 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% freies Phosphortrichlorid vorliegen. Man kann dabei so verfahren, daß man Phosphortrichlorid und Chlor gleichmäßig und mit einer kurzen Vorgabe von Phosphortrichlorid zudosiert.

Pro Äquivalent ausgetauschte Hydroxygruppen kann man z. B. 0,75 bis 1,5 Mole Phosphortrichlorid einsetzen.

Die Zugabe von Phosphortrichlorid und Chlor kann z. B. bei 60 bis 120°C erfolgen. Bevorzugt sind Temperaturen von 80 bis 110°C.

Die Umsetzung kann diskontinuierlich, diskontinuierlich in Schüben oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise wird sie kontinuierlich durchgeführt. Das gleiche gilt für die destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

Bei diskontinuierlicher Durchführung kann man Phosphoroxchlorid vorlegen, zunächst eine bestimmte Menge 4,6-Dihydroxypyrimidin einsetzen und danach Phosphortrichlorid und Chlor auf die oben beschriebene Weise zugeben und reagieren lassen. Je nach Größe des verwendeten Reaktionsgefäßes kann dieser Zugabezyklus in ein Reaktionsgefäß beliebig oft wiederholt werden.

Die Zugabe von Phosphortrichlorid kann auch vor oder gleichzeitig mit der Zugabe von 4,6-Dihydroxypyrimidin erfolgen. So kann es für die praktische Durchführung von Vorteil sein, das 4,6-Dihydroxypyrimidin als Suspension in Phosphortrichlorid zuzusetzen.

Bei diskontinuierlicher Fahrweise in Schüben kann man z. B. so vorgehen, daß man ein ausreagiertes Reaktionsgemisch nicht insgesamt aufarbeitet, sondern nur einen Teil zur Aufarbeitung entnimmt, vorzugsweise mit einer Bandbreite von ±20 Gew.-% soviel, wie der Gewichtszunahme seit der ersten Zugabe von 4,6-Dihydroxypyrimidin entspricht. Dem Rückstand kann man dann wieder Phosphoroxchlorid zusetzen, vorzugsweise in solcher Menge, daß dessen Anteil im Reaktionsgemisch einen vorgewählten Wert (beispielsweise im Bereich 3 bis 13, vorzugsweise im Bereich 4 bis 7 mol Phosphoroxchlorid pro Mol Dichlorpyrimidin) nicht unterschreitet, danach 4,6-Dihydroxypyrimidin und danach Phosphortrichlorid und Chlor, wie oben beschrieben. Nach dem Abklingen der Reaktion kann man diesen Zyklus beliebig oft wiederholen und jeweils z. B. nur soviel des Reaktionsgemisches zur Aufarbeitung entnehmen, wie der Gewichtszunahme seit der letzten Zugabe von 4,6-Dihydroxypyrimidin entspricht.

Bei kontinuierlicher Fahrweise kann man z. B. das ausreagierte Reaktionsgemisch eines diskontinuierlichen Ansatzes einem Reaktionsgefäß zuführen, das eine Reaktionsführung mit minimaler oder keiner Rückvermischung gestattet, z. B. einem Mehrkammerreaktor, und dort kontinuierlich 4,6-Dihydroxypyrimidin, z. B. suspendiert in Phosphortrichlorid, und Phosphoroxchlorid unter Einhaltung der oben beschriebenen Bedingungen zusetzen. Der Reaktor, im Falle eines Mehrkammerreaktors z. B. einer mit 4 bis 12 Kammern, wird auf Reaktionstemperatur gehalten und Chlor in der oben beschriebenen Weise räumlich entfernt von den anderen Zugabestellen eingespeist.

Es ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, die Umsetzung des Reaktionsgemisches (A) mit soviel Chlor in Gegenwart von Phosphortrichlorid durchzu-

führen, daß höchstens 99,9 Gew.-% der in diesem Reaktionsgemisch vorhandenen Chlorphosphorsäuren umgesetzt werden. Man kann beispielsweise 95 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 97 bis 99,8 Gew.-% der im Reaktionsgemisch vorhandenen Chlorphosphorsäuren umsetzen. Man erhält dann erfindungsgemäß ein Reaktionsgemisch (B), das gezielt noch geringe Mengen Chlorphosphorsäuren enthält. Den Umsatz von Chlorphosphorsäuren kann man beispielsweise off-line mittels ^{31}P (^1H)-NMR-Spektroskopie ermitteln.

Es ist vorteilhaft, mit der Zugabe von Chlor erst dann zu beginnen, wenn alles eingesetzte 4,6-Dihydroxypyrimidin in Lösung gegangen ist.

Nach der Beendigung der Chlorzugabe und gegebenenfalls nach einer Verweilzeit im Bereich der Chlorierungstemperatur liegt dann das Reaktionsgemisch (B) für die destillative Aufarbeitung vor. Das Reaktionsgemisch (B) kann man ganz oder teilweise destillativ aufarbeiten. Insbesondere bei den oben beschriebenen Arbeitsweisen "diskontinuierlich in Schüben" und "kontinuierlich" ist es vorteilhaft, einen Teil des Reaktionsgemisches (B) in die Reaktion zurückzuführen und nur den Rest destillativ aufzuarbeiten. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise kann man z. B. so vorgehen, daß man das den Reaktor verlassende Gemisch in einem Puffertank auffängt und von dort den Hauptteil des Gemisches in die Reaktion zurückführt und den Rest destillativ aufarbeitet.

Die destillative Aufarbeitung kann bei vermindertem Druck durchgeführt werden und beispielsweise dreiteilig angelegt sein, wobei man in einer ersten Destilliervorrichtung, z. B. einer Kolonne, überschüssiges Phosphortrichlorid, in einer zweiten Destilliervorrichtung, z. B. einer Kolonne, Phosphoroxychlorid und in einer dritten Destilliervorrichtung, z. B. einem Dünnschichtverdampfer, das hergestellte 4,6-Dichlorpyrimidin isoliert.

Unabhängig von der Art der Durchführung der Umsetzung können das bei der Aufarbeitung erhaltene Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid in die Umsetzung recycelt werden. Überschüssiges Phosphoroxychlorid kann auf beliebige Weise weiterverwendet werden.

Es ist vorteilhaft, bei der destillativen Abtrennung des hergestellten 4,6-Dichlorpyrimidins eine Schiebeflüssigkeit und/oder ein Fließmittel für den Destillationsrückstand einzusetzen. Geeignet sind hierfür beispielsweise hochsiedende, thermisch stabile Substanzen, z. B. Polywachse, etwa auf der Basis von Oligo- oder Polyethylenglykolen, Ditolyether, Polychlorbenzole und -toluole und Phthalsäuredialkylester.

Es ist ein weiteres wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß man bei der destillativen Aufarbeitung vor der Isolierung von 4,6-Dichlorpyrimidin restliche Chlorphosphorsäuren entfernt. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen.

Beispielsweise kann man dem Teil des Reaktionsgemisches (B), der destillativ aufgearbeitet wird, Phosphorpentachlorid oder Phosphortrichlorid und zusätzliches Chlor oder beim Vorhandensein von genügend Phosphortrichlorid auch nur zusätzliches Chlor zufügen und zwar in einer Menge, die mit Sicherheit ausreichend ist, um noch vorhandene Chlorphosphorsäuren z. B. in einem Nachreaktor umzusetzen. Man setzt dann das Nachchlorierungsmittel i. a. in einem kleinen Überschuß ein. Geeignete Temperaturen für eine solche Nachchlorierung sind z. B. 90°C bis 115°C. Das destillativ aufzuarbeitende Reaktionsgemisch enthält dann keine Chlorphosphorsäuren mehr, dafür aber geringe Mengen Phosphorpentachlorid. Phosphorpentachlorid würde wegen seiner Sublimationsfähigkeit die destillative Isolierung von 4,6-Dichlorpyrimidin sehr erschweren. Es ist des-

halb zweckmäßig, zunächst Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid destillativ abzutrennen, dann die geringen vorhandenen Mengen Phosphorpentachlorid zu zerstören und abschließend 4,6-Dichlorpyrimidin zu isolieren. Phosphorpentachlorid kann beispielsweise zerstört werden durch Zugabe von Wasser, Ameisensäure oder Schwefeldioxid, z. B. in einer Menge bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Die Folgeprodukte der Phosphorpentachlorid-Zersetzung sind einfach zu entfernen, da sie gasförmig und/oder systemimmanent sind. Die Arbeitsweise ist besonders für die diskontinuierliche destillative Aufarbeitung geeignet.

Eine andere Möglichkeit restliche Chlorphosphorsäuren vor der Isolierung von 4,6-Dichlorpyrimidin zu entfernen besteht darin, zunächst aus dem Reaktionsgemisch (B) Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid, gegebenenfalls im Vakuum, destillativ abzutrennen und dann das verbleibende Gemisch unter einem Druck, der eine Destillation von 4,6-Dichlorpyrimidin nicht zuläßt, für einige Zeit auf 160 bis 180°C zu erhitzen. Das Erhitzen kann z. B. für 2 bis 4 Stunden bei z. B. 0,8 bis 2 bar erfolgen. Nach dem Erhitzen legt man dann wieder Vakuum an, entnimmt einen Vorlauf und isoliert anschließend 4,6-Dichlorpyrimidin destillativ.

Eine dritte Möglichkeit vor der destillativen Isolierung von 4,6-Dichlorpyrimidin restliche Chlorphosphorsäuren zu entfernen besteht darin, daß man zunächst Phosphortrichlorid destillativ entfernt, dann in einem System mit kurzen Verweilzeiten, z. B. in einem Dünnschichtverdampfer, Phosphoroxychlorid und 4,6-Dichlorpyrimidin gemeinsam von Hochsiedern abtrennt und abschließend 4,6-Dichlorpyrimidin aus dem Phosphoroxychlorid-4,6-Dichlorpyrimidin-Gemisch durch Destillation im Vakuum isoliert. Diese Auftrennmethode kann gegebenenfalls mit einer nicht-vollständigen, vollständigen oder überschüssigen Nachchlorierung des destillativ aufzuarbeitenden Reaktionsgemisches kombiniert werden. Im Falle der überschüssigen Nachchlorierung des Reaktionsgemisches ist auch hier überschüssiges Phosphorpentachlorid zu zerstören.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man 4,6-Dichlorpyrimidin mit konstant hohen Reinheiten herstellen.

Beispiele

Beispiel 1

4464 g Phosphortrichlorid und 1683 g Dihydroxypyrimidin mit einer mittleren Korngröße von 80 µm wurden zu einer Suspension verrührt. 6000 g Phosphoroxychlorid wurden in einem Reaktor vorgelegt, zum Rückfluß erwärmt und bis zur Aufarbeitung am Rückfluß gehalten. Nun wurden innerhalb von 30 Sekunden 307 g der Suspension zugeführt, 15 Minuten nachgerührt und dann 101 g Chlor innerhalb von 15 Minuten eingeleitet. Dieser Zyklus (Zugabe der Suspension, Rühren, Einleiten von Chlor) wurde 18 mal wiederholt. Beim 20. Zyklus wurde der Vorratsbehälter zusätzlich mit 50 g Phosphortrichlorid ausgespült und damit restliches 4,6-Dihydroxypyrimidin in den Reaktor eingebracht, 15 Minuten gerührt und dann 110 g Chlor eingeleitet.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde zunächst bei Normaldruck das restliche Phosphortrichlorid und danach bei einem Kopfdruck von 100 mbar und einer Kopftemperatur von 107°C das Phosphoroxychlorid abdestilliert. Danach wurden dem Sumpf 100 g eines Wärmeübertragungsmittels (Diphyl[®] DT) zugefügt und 2 Stunden bei 170°C (Badtemperatur) gehalten. Nach anschließender Abtrennung eines geringen phosphoroxychloridhaltigen Vorlaufes wurden bei 30 mbar und einer Kopftemperatur von 82°C insgesamt 1994 g 4,6-Dichlorpyrimidin erhalten,

das frei von Phosphoroxychlorid war und eine Reinheit von über 99,5 Gew.-% aufwies.

Beispiel 2

In einem 2 m³-Rührwerkskessel wurde eine Suspension aus jeweils 100 Gew.-Teilen 4,6-Dihydroxypyrimidin und 268 Gew.-Teilen Phosphortrichlorid bei Raumtemperatur bereitgestellt und mit einer Pumpe umgewälzt. Aus diesem Umpumpstrom wurden stündlich 1030 kg der Suspension kontinuierlich in den Bodeneinlaß eines zweiteiligen, aus jeweils 3 Kammern bestehenden Mehrkammerreaktors, von denen die ersten drei Kammern mit einem Rührwerk ausgestattet waren, gefördert. Das Gesamtvolumen des Mehrkammerreaktors betrug 16 m³. Gleichzeitig mit dem Suspensionsstrom wurden stündlich 25 m³ ausreagiertes Reaktionsgemisch sowie 800 kg Phosphoroxychlorid durch den Mehrkammerreaktor gepumpt. Die Temperatur in dem Reaktor wurde zwischen 85 und 90°C gehalten.

Zwischen dem ersten und zweiten Reaktorteil war ein Trübungsmesser installiert. Es regulierte den Suspensionsstrom (und davon abhängig den Chlorstrom) so, daß keine ungelösten Anteile von 4,6-Dihydroxypyrimidin in den zweiten Reaktorteil einströmen konnten.

In dem anschließenden Begasungsteil des Mehrkammerreaktors wurden stündlich 350 kg Chlor kontinuierlich zugesetzt. Der Überlauf des Reaktors wurde in einen Pufferbehälter geführt, aus dem stündlich 25 m³ ausreagiertes Reaktionsgemisch wieder in den ersten Teil des Mehrkammerreaktors zurückgeführt wurden. Gleichzeitig wurden stündlich 2000 kg ausreagiertes Reaktionsgemisch über einen als Nachreaktor dienenden Rührwerkskessel kontinuierlich in die destillative Aufarbeitung gefördert.

In dem Nachreaktor wurden dem Produktstrom stündlich nochmals 8 kg Chlor zudosiert. Anschließend wurden in einer unter Normaldruck betriebenen Kolonne pro Stunde 45 kg überschüssiges Phosphortrichlorid destillativ abgetrennt. Nach kontinuierlicher Zugabe von stündlich 30 kg Polyethylenglykol wurden danach in einem Dünnschicht bei 20 mbar und einer Sumpftemperatur von 160°C gemeinsam Phosphoroxychlorid und 4,6-Dichlorpyrimidin von Hochsiedern abgetrennt.

Das Phosphoroxychlorid und das 4,6-Dichlorpyrimidin wurden zum Abschluß in zwei weiteren Destillationskolonnen getrennt und dabei pro Stunde 1570 kg Phosphoroxychlorid und 345 kg 4,6-Dichlorpyrimidin erhalten. Das entspricht einer Ausbeute an 4,6-Dichlorpyrimidin von 93,0% der Theorie. Das erhaltene 4,6-Dichlorpyrimidin war frei von Phosphoroxychlorid und wies eine Reinheit von über 99,5 Gew.-% auf. Der Sumpf der Kolonne zur Abtrennung von reinem 4,6-Dichlorpyrimidin wurde kontinuierlich dem Zulauf zum Dünnschichtler zugesetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 4,6-Dichlorpyrimidin durch Chlorierung von 4,6-Dihydroxypyrimidin mit Phosphoroxychlorid ohne Zusatz einer Base, anschließende Umsetzung des dabei entstehenden Reaktionsgemisches (A) mit Chlor in Gegenwart von Phosphortrichlorid in der Weise, daß stets ein Überschuß an Phosphortrichlorid vorliegt und destillative Aufarbeitung des dabei entstehenden Reaktionsgemisches (B), **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung des Reaktionsgemisches (A) mit soviel Chlor durchführt, daß höchstens 99,9 Gew.-% der im Reaktionsgemisch (A) vorhandenen Chlorphosphorsäuren umgesetzt werden und bei der destillativen Aufarbeitung des Reakti-

onsgemisches (B) vor der Isolierung von 4,6-Dichlorpyrimidin restliche Chlorphosphorsäuren entfernt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol 4,6-Dihydroxypyrimidin 2,5 bis 12 Mole Phosphoroxychlorid einsetzt und es bei 50 bis 120°C umsetzt, pro Äquivalent auszutauschender Hydroxygruppen 0,75 bis 1,5 Mole Phosphortrichlorid einsetzt, Chlor so einsetzt, daß im Reaktionsgemisch stets 0,1 bis 5 Gew.-% freies Phosphortrichlorid vorliegt und die Zugabe von Phosphortrichlorid und Chlor bei 60 bis 120°C durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des Reaktionsgemisches (A) mit so viel Chlor durchführt, daß 95 bis 99,9 Gew.-% der im Reaktionsgemisch vorhandenen Chlorphosphorsäuren umgesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man nur einen Teil des Reaktionsgemisches (B) destillativ aufarbeitet und den Rest in die Reaktion zurückführt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Teil des Reaktionsgemisches (B), der destillativ aufgearbeitet wird, entweder Phosphorpentachlorid oder Phosphortrichlorid und zusätzliches Chlor oder, beim Vorhandensein von genügend Phosphortrichlorid, nur zusätzliches Chlor zufügt und zwar in einer Menge, die mit Sicherheit ausreichend ist, um noch vorhandene Chlorphosphorsäuren bei 90 bis 15°C umzusetzen und dann Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid destillativ abtrennt, geringe vorhandene Mengen Phosphorpentachlorid zerstört und abschließend 4,6-Dichlorpyrimidin isoliert.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man restliche Chlorphosphorsäuren vor der Isolierung von 4,6-Dichlorpyrimidin entfernt, indem man zunächst aus dem Reaktionsgemisch (B) Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid destillativ abtrennt und dann das verbleibende Gemisch unter einem Druck, der eine Destillation von 4,6-Dichlorpyrimidin nicht zuläßt, für 2 bis 4 Stunden auf 160 bis 180°C erhitzt, nach diesem Erhitzen einen Vorlauf entnimmt und anschließend 4,6-Dichlorpyrimidin destillativ isoliert.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst Phosphortrichlorid destillativ entfernt, dann in einem System mit kurzen Verweilzeiten Phosphoroxychlorid und 4,6-Dichlorpyrimidin gemeinsam von Hochsiedern abtrennt und abschließend 4,6-Dichlorpyrimidin aus dem Phosphoroxychlorid-4,6-Dichlorpyrimidin-Gemisch durch Destillation im Vakuum isoliert.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Maßnahmen der Ansprüche 5 und 7 kombiniert.